

4

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. August 2001 (23.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/60900 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08K 5/00,**  
B32B 27/18

Günther [DE/DE]; Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein  
(DE). **PEIFFER, Herbert** [DE/DE]; Thüringer Strasse  
26, 55126 Mainz (DE). **MAHL, Hans** [DE/DE]; Riesen-  
gebirgstrasse 15, 65369 Walluf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00180**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(74) **Anwälte: ZOUNEK, Nikolai** usw.; Patentanwaltskanzlei  
Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingaustrasse 190-  
196, 65203 Wiesbaden (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
100 07 725.0 19. Februar 2000 (19.02.2000) **DE**

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH**  
[DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden  
(DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MURSCHALL,**  
**Ursula** [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nier-  
stein (DE). **KERN, Ulrich** [DE/DE]; Wilhelm-von-Er-  
langer-Strasse 23, 55218 Ingelheim (DE). **CRASS,**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** UNILATERALLY MAT, SEALABLE, UV-STABILIZED, FLAME-RESISTANT, CO-EXTRUDED, BIAXIALLY  
ORIENTED POLYESTER FILM, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** EINSEITIG MATTE, SIEGELFÄHIGE, UV STABILISIERTE, FLAMMHEMMEND AUSGERÜSTETE, KO-  
EXTRUDIERT, BIAXIAL ORIENTIERTE POLYESTERFOLIE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VER-  
WENDUNG

(57) **Abstract:** The invention concerns a unilaterally mat, sealable, UV-stabilized and flame-resistant, sealable, co-extruded, biaxially oriented polyester film comprising at least one base layer (B) and a sealable top coating (A) applied to both sides of said base layer, in addition to a mat covering (C). The film also contains at least one UV stabilizer as a light stabilizer. The invention further concerns a method for the production of said film and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine einseitig matte, UV stabilisierte und flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie bestehend aus mindestens einer Basisschicht (B) und beidseitig auf dieser Basisschicht aufgetragenen siegelfähigen Deckschicht (A) und matten Deckschicht (C). Die Folie enthält zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein Flammschutzmittel. Die Erfindung beinhaltet weiterhin ein Verfahren für die Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

WO 01/60900 A1

- 1 -

Einseitig matte, siegelfähige, UV-stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie, Verfahren zu ihrer Herstellung ihre Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft eine einseitig matte, siegelfähige, UV stabilisierte und flammhemmend ausgerüstete, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie bestehend aus mindestens einer Basisschicht B und beidseitig auf dieser Basisschicht aufgetragenen siegelfähigen Deckschicht A und matten Deckschicht C. Die Folie enthält zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein
- 10 Flammenschutzmittel. Die Erfindung beinhaltet weiterhin ein Verfahren für die Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

- In der **GB-A 1 465 973** wird eine koextrudierte, zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, deren eine Schicht aus isophthalsäurehaltigen und
- 15 terephthalsäurehaltigen Copolyestern und deren andere Schicht aus Polyethylterephthalat besteht. Über das Siegelverhalten der Folie finden sich in der Schrift keine verwertbaren Angaben. Wegen fehlender Pigmentierung ist die Folie nicht prozesssicher herstellbar (Folie ist nicht wickelbar) und nur unter Einschränkung weiterverarbeitbar.

- 20 In der **EP-A- 0 035 835** wird eine koextrudierte siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, der zur Verbesserung des Wickel- und des Verarbeitungsverhaltens in der Siegelschicht Partikel beigelegt werden, deren mittlere Teilchengröße die Schichtdicke der Siegelschicht übersteigt. Durch die teilchenförmigen Zusatzstoffe
- 25 werden Oberflächenvorsprünge gebildet, die das unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Über die andere, nicht siegelfähige Schicht der Folie werden keine näheren Angaben zur Einarbeitung von Antiblockmitteln gemacht. Es bleibt offen, ob diese Schicht Antiblockmittel enthält. Durch Wahl von Partikeln mit

- 2 -

größeren Durchmesser als die Siegelschicht und den in den Beispielen angegebenen Konzentrationen wird das Siegelverhalten der Folie verschlechtert. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und liegt in einem Bereich von 63 bis 120 N/m (0,97 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

In der **EP-A-0 432 886** wird eine koextrudierte mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Oberfläche besitzt, auf der eine siegelfähige Schicht angeordnet ist und eine zweite Oberfläche besitzt, auf der eine Acrylatschicht angeordnet ist. Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung erhält die Folie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten. Angaben zum Siegelbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen. Für eine 11 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 761,5 N/m (11,4 N/15 mm) angegeben. Nachteilig an der rückseitigen Acrylatbeschichtung ist, daß diese Seite gegen die siegelfähige Deckschicht nicht mehr siegelt. Die Folie ist damit nur sehr eingeschränkt zu verwenden.

In der **EP-A-0 515 096** wird eine koextrudierte, mehrschichtige siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, die auf der siegelfähigen Schicht ein zusätzliches Additiv enthält. Das Additiv kann z.B. anorganische Partikel enthalten und wird vorzugsweise in einer wässrigen Schicht an die Folie bei deren Herstellung angetragen. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Die Rückseite enthält nur sehr wenige Partikel, die hauptsächlich über das Regranulat in diese Schicht gelangen. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden auch in dieser Schrift nicht gemacht. Die Siegelnahtfestigkeit wird bei 140 °C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (3 N/15 mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnahtfestigkeit von 275 N/m (4,125 N/15 mm) angegeben.

In der **WO 98/06575** wird eine koextrudierte mehrschichtige Polyesterfolie

- 3 -

beschrieben, die eine siegelfähige Deckschicht und eine nicht siegelfähige Basisschicht enthält. Die Basisschicht kann dabei aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein, wobei die innere der Schicht mit der siegelfähigen Schicht in Kontakt ist. Die andere (äußere) Schicht bildet dann die zweite nicht siegelfähige Deckschicht.

5 Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern bestehen, die jedoch keine Antiblockteilchen enthalten. Die Folie enthält außerdem noch mindestens einen UV-Absorber, der der Basisschicht in einem Gewichtsverhältnis von 0,1 bis 10,0 Gew.-% zugegeben wird. Die Basisschicht ist mit üblichen Antiblockmitteln ausgestattet. Die Folie zeichnet sich  
10 durch eine gute Siegelfähigkeit aus, hat jedoch nicht das gewünschte Verarbeitungsverhalten und weist zudem Defizite in den optischen Eigenschaften auf. Die Folie kann zudem eine matte Oberfläche aufweisen, sie besitzt dann aber eine hohe Trübung, die unerwünscht ist.

15 In der **DE-A 23 46 787** ist ein schwerentflammbarer Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu Folien und Fasern beansprucht. Bei der Herstellung von Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite

- 20 - Der genannte Rohstoff ist hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so daß nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.
- Die unter unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien verspröden bei  
25 Temperaturbelastungen, d.h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der Versprödung stark zurück, so daß die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

Bei Außenanwendungen zeigen Folien, die keine UV absorbierende Materialien  
30 enthalten, bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der

- 4 -

mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch das Sonnenlicht.

5 Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ( $E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD  $> 100 \text{ N/mm}^2$ ; in TD  $> 130 \text{ N/mm}^2$ ).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

10

Gegenstand der Erfindung ist eine einseitig matte, siegelfähige, UV stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie mit mindestens einer Basisschicht B, einer siegelfähigen Deckschicht A und einer weiteren matten Deckschicht C, wobei in mindestens einer Schicht ein UV-Absorber und ein

15 Flammenschutzmittel enthalten ist und wobei die siegelfähige Deckschicht A eine Siegelanspringtemperatur von  $110^\circ\text{C}$  und eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens  $1,3 \text{ N/15 mm}$  aufweist und die Topographien der beiden Deckschichten A und C durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet sind:

Siegelfähige Deckschicht A:

20

- $R_a$ -Wert  $< 30 \text{ nm}$
- Messwert der Gasströmung  $500 - 4000 \text{ s}$

Nicht siegelfähige, matte Deckschicht C:

- $200 \text{ nm} < R_a < 1000 \text{ nm}$
- Messwert der Gasströmung  $< 50 \text{ s}$ .

25

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

Somit wird eine einseitig matte, siegelfähige, transparente, UV-stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, siegelfähige, koextrudierte und biaxial orientierte

30 Polyesterfolie bereitgestellt, die die Nachteile der genannten Folien nach dem Stand

- 5 -

der Technik nicht aufweist und sich insbesondere durch eine sehr gute Siegelfähigkeit, eine wirtschaftliche Herstellung, eine verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserten optischen Eigenschaften auszeichnet. Vor allem weist sie eine flammhemmende Wirkung und keine Versprödung nach Temperaturbelastung auf.

5

Es ist gelungen, den Siegelbereich der Folie auf niedrige Temperaturen zu erweitern, die Siegelnahtfestigkeit der Folie zu erhöhen und gleichzeitig für ein verbessertes Handling der Folie zu sorgen als es nach dem Stand der Technik bekannt ist. Außerdem ist gewährleistet, daß die Folie auch auf schnelllaufenden Verarbeitungsmaschinen verarbeitet werden kann. Bei der Herstellung der Folie kann immanent anfallendes Regenerat in einer Konzentration bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, der Extrusion zugeführt werden, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

10

15

Da die Folie gemäß der Erfindung insbesondere für die Außenanwendung und/oder kritische Innenanwendungen gedacht ist, soll sie eine hohe UV-Stabilität aufweisen. Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, daß die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, daß die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchläßt.

20

25

Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, daß die transparente Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann.

30

Desweiteren soll die Folie den UL-Test 94 "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so daß sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann.

- 6 -

Das bedeutet, daß die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, nach 30 Sekunden kein Glühen beobachtet wird und auch kein Abtropfen festgestellt wird.

- 5 Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, daß die Rohstoffe beziehungsweise die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der schwer entflammbaren Folie benötigt werden, mit Industrietrockner, die dem Standard der Technik genügen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, daß die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen
- 10 Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner, Festbettrockner (Schachttrockner).

- Diese Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 und 170 °C, wo die bisher eingesetzten flammhemmend ausgerüsteten Rohstoffe nach dem Stand der Technik
- 15 im allgemeinen verkleben und bergmännisch abgebaut werden müssen, so daß keine Folienherstellung möglich ist.

- Bei dem am schonendsten trocknenden Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 °C bis 130 °C bei einem verminderten Druck von 50
- 20 mbar. Danach ist ein sogenanntes Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 - 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier verklebt der bisher eingesetzte Rohstoff extrem.

- Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet, daß die Folie nach
- 25 100 Stunden Tempervorgang bei 100 °C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

- Der(Die) UV-Stabilisator(en) wird(werden) zweckmäßigerweise als Masterbatch(e) bei der Folienherstellung direkt zudosiert, wobei die Konzentration des(der) UV-
- 30 Stabilisators(en) vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%,

- 7 -

vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht des verwendeten Polyesters, liegt(liegen).

5 Erfindungsgemäß ist die Folie im allgemeinen zumindest dreischichtig und umfaßt dann als Schichten die Basisschicht B, die siegelfähige Deckschicht A und die matte Deckschicht C.

Die Basisschicht B der Folie besteht im allgemeinen zu mindestens 90 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (=Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 Mol-%, bevorzugt mindestens 95 Mol-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Schicht A (oder der Schicht C) vorkommen können.

Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, 25 Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ , wobei X für  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  steht. Daneben sind auch Bisphenole der 30 Formel  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  gut geeignet.



- 8 -

Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphtalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die (C<sub>3</sub>-C<sub>19</sub>) Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

Die Herstellung der Polyester kann z.B. nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

Die durch Koextrusion auf die Basisschicht B aufgebrachte siegelfähige Deckschicht A ist auf Basis von Polyester copolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus amorphen Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt 40 bis 95 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 Mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil

- 9 -

an Ethylenterephthalat 50 bis 90 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 Mol-% beträgt und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 Mol-% beträgt.

5

Die matte Deckschicht C enthält in ihrer bevorzugten Ausführungsform ein Blend oder eine Mischung aus zwei Komponenten I und II und gegebenenfalls zugesetzte Additive in Form von inerten anorganischen Antiblockmitteln.

- 10 Die Komponente I der Mischung bzw. des Blends ist ein Polyethylenterephthalat-Homopolymer oder Polyethylenterephthalat Copolymer oder eine Mischung aus Polyethylenterephthalat Homo- oder Copolymeren.

- 15 Die Komponente II des Copolymers oder der Mischung beziehungsweise des Blends ist ein Polyethylenterephthalat-Copolymer, welches aus dem Kondensationsprodukt der folgenden Monomeren beziehungsweise deren zur Bildung von Polyestern befähigten Derivaten besteht:

- A) 65 bis 95 Mol-% Isophthalsäure;
- B) 0 bis 30 Mol-% wenigstens einer aliphatische Dicarbonsäure mit der Formel  
20  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , wobei  
n im Bereich von 1 bis 11 liegt;
- C) 5 bis 15 Mol-% wenigstens eines Sulfomonomeren enthaltend eine Alkalimetall-sulfonatgruppe an dem aromatischen Teil einer Dicarbonsäure;
- D) die zur Bildung von 100 Mol-% Kondensat notwendige stöchiometrische Menge  
25 eines copolymerisierbaren aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykols mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen;

- wobei die Prozentangaben jeweils bezogen sind auf die Gesamtmenge der die Komponente II bildenden Monomeren. Zur ausführlichen Beschreibung der Komponente II siehe auch die **EP-A-0144 878**, auf die hier ausdrücklich Bezug  
30 genommen wird.

- 10 -

Unter Mischungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind mechanische Mischungen zu verstehen, welche aus den Einzelkomponenten hergestellt werden. Im allgemeinen werden hierzu die einzelnen Bestandteile als gepreßte Formkörper kleiner Größe, z.B. linsen-oder kugelförmiges Granulat, zusammengeschüttet und mit einer geeigneten Rüttelvorrichtung mechanisch miteinander gemischt. Eine andere Möglichkeit für die Erstellung der Mischung besteht darin, daß die jeweiligen Komponenten I und II in Granulatform jeweils für sich getrennt dem Extruder für die erfindungsgemäße Deckschicht zugeführt werden und die Mischung im Extruder, bzw. in den nachfolgenden schmelzeführenden Systemen durchgeführt wird.

Ein Blend im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein legierungsartiger Verbund der einzelnen Komponenten I und II, welcher nicht mehr in die ursprünglichen Bestandteilen zerlegt werden kann. Ein Blend weist Eigenschaften wie ein homogener Stoff auf und kann entsprechend durch geeignete Parameter charakterisiert werden.

Das Verhältnis (Gewichtsverhältnis) der beiden Komponenten I und II der Deckschichtmischung bzw. des Blends kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatzzweck der Mehrschichtfolie. Bevorzugt liegt das Verhältnis der Komponenten I und II in einem Bereich von I:II = 10:90 bis I:II = 95:5, vorzugsweise von I:II = 20:80 bis I:II = 95:5 und insbesondere von I:II = 30:70 bis I:II = 95:5.

Die gewünschten Siegeleigenschaften, den gewünschten Mattheitsgrad und die gewünschten Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Folie werden aus der Kombination der Eigenschaften des verwendeten Copolyesters für die siegelfähige Deckschicht und den Topographien der siegelfähigen Deckschicht A und der nicht siegelfähigen, matten Deckschicht C erhalten.

Die Siegelanspringtemperatur von 110 °C und der Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15mm wird erreicht, wenn für die siegelfähige Deckschicht A die oben näher

beschriebenen Copolymeren verwendet werden. Die besten Siegeleigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren keine weiteren Additive, insbesondere keine anorganische oder organische Füllstoffe zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahtfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie schlecht, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht A stark zum Verblocken neigt. Die Folie läßt sich kaum wickeln und ist für eine Weiterverarbeitung auf schnelllaufenden Verpackungsmaschinen nicht geeignet. Zur Verbesserung des Handlings der Folie und der Verarbeitbarkeit ist es notwendig, die siegelfähige Deckschicht A zu modifizieren. Dies geschieht am besten mit Hilfe von geeigneten Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die in einer bestimmten Konzentration der Siegelschicht zugegeben werden und zwar derart, daß einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unwesentlich verschlechtert werden. Diese gewünschte Eigenschaftskombination läßt sich erreichen, wenn die Topographie der siegelfähigen Deckschicht A durch den folgenden Satz von Parametern gekennzeichnet ist:

- Die Rauigkeit der siegelfähigen Deckschicht, gekennzeichnet durch den  $R_a$ -Wert, ist im allgemeinen kleiner als 30 nm, vorzugsweise kleiner als 25 nm. Im anderen Fall werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst.
- Der Messwert der Gasströmung soll im Bereich von 500-4000 s, vorzugsweise von 600 - 3500 s liegen. Bei Werten unterhalb von 500 s werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst und bei Werten oberhalb von 4000 s wird das Handling der Folie schlecht.

Die nicht siegelfähige, matte Deckschicht C wird durch den folgenden Satz von Parametern gekennzeichnet

- Die Rauigkeit der matten Deckschicht, gekennzeichnet durch den  $R_a$ -Wert, liegt im Bereich von 200 - 1000 nm, vorzugsweise 220 - 900 nm. Kleinere Werte als 200 nm haben negative Auswirkungen auf das Wickel- und

- 12 -

Verarbeitungsverhalten der Folie, sowie auf den Mattheitsgrad der Oberfläche. größerer Werte als 1000 nm beeinträchtigen die optischen Eigenschaften (Trübung) der Folie.

- 5       - Der Messwert der Gasströmung sollte im Bereich  $\leq 50$  s, vorzugsweise  $\leq 45$  s liegen. Bei Werten oberhalb von 50 wird der Mattigkeitsgrad der Folie negativ beeinflusst.

10       Im Prinzip können sämtliche organische und anorganische UV Stabilisatoren, die für die Einarbeitung in Polyestern geeignet sind, ausgewählt werden. Solche geeignete UV-Stabilisatoren sind nach dem Stand der Technik bekannt und z.B. in **WO 98/06575**, in **EP-A-0 006 686**, in **EP-A-0 031 202**, **EP-A-0 031 203** oder in der **EP-A-0 076 582** näher beschrieben.

15       UV-Stabilisatoren, d.h. UV-Absorber als Lichtschutzmittel, sind im allgemeinen chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu  
20       stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen.

25       Geeignete UV-Stabilisatoren sind solche, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90 %, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 360 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d.h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignet sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate,  
30       Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und/oder

Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung als UV absorbierende Substanz 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol. Es können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Polyesters, liegt.

Der(Die) UV-Stabilisator(en) wird(werden) zweckmäßigerweise als Masterbatch(e) bei der Folienherstellung direkt zudosiert, wobei die Konzentration des(der) UV-Stabilisators(en) vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht des verwendeten Polyesters, liegt(liegen).

In der dreischichtigen Ausführungsform ist der UV-Stabilisator vorzugsweise in der nicht siegelfähigen Deckschicht C enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch die Basisschicht B oder auch die siegelfähige Deckschicht A mit UV-Stabilisatoren ausgerüstet sein. Die Konzentration des oder der Stabilisatoren bezieht sich dabei auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit UV-Stabilisator(en) ausgerüsteten Schicht.

Überraschender Weise haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometre gezeigt, daß es im Falle der vorgenannten dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,3 µm bis 2,5 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

Bewitterungstests haben ergeben, daß die erfindungsgemäß UV-stabilisierten Folien

- 14 -

selbst bei Bewitterungstests nach hochgerechnet 5 bis 7 Jahren Außenanwendung im allgemeinen keine Vergilbung, keine Versprödung, kein Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

5

Das Lichtschutzmittel kann bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder dosiert werden.

Bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels über die Masterbatch-Technologie.

10

Hierbei wird(werden) der(die) Zusatz(Zusätze) zunächst in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage. Nach der Zudosierung zu dem Thermoplasten für die Folienherstellung schmelzen die Bestandteile des Masterbatches während der

15

Extrusion und werden so in dem Thermoplasten gelöst.

Die Konzentration des UV-Absorbers neben dem Thermoplast im Masterbatch beträgt 2,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 30,0 Gew.-%, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.

20

Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammenschutzmittel, das über die oben genannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammenschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatches wird im allgemeinen ein Verhältnis von Flammenschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

25

Zu den typischen Flammenschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die

30

- 15 -

Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Des weiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

5

Geeignete Flammenschutzmittel, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, daß die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

10

Da die Flammenschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

15

Daher war es mehr als überraschend, daß mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und gegebenenfalls Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwerentflammbare Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und daß die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet.

20

Sehr überraschend war, daß bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammenschutz

25

- Der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist.
- Keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen auftreten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat.

30

- Sich die schwerentflammbare Folie durch einen hervorragende Streckbarkeit



- 16 -

auszeichnet, so daß sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

5       Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

Desweiteren ist sehr überraschend, daß auch das aus den Folien beziehungsweise den Formkörpern erzeugte Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung als Hauptbestandteil ein kristallisierbares Polyethylenterephthalat, den UV-Absorber, 1 bis 20 Gew.-% einer im Polyethylenterephthalat löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel und 0,1 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators.

15

Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

20

In der dreischichtigen Ausführungsform ist das Flammenschutzmittel ähnlich wie der UV-Absorber vorzugsweise in der nicht siegelfähigen Deckschicht C enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch die Basisschicht B oder auch die siegelfähige Deckschicht A mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet sein. Die Konzentration des oder der Flammenschutzmittels(n) bezieht sich dabei auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Schicht.

25

30

- 17 -

Ganz überraschend haben Brandschutzversuche nach DIN 4102 und dem UL-Test gezeigt, daß es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,3 bis 2,5 µm dicken Deckschichten mit Flammschutzmittel auszurüsten, um eine verbesserte Flammhemmung zu erreichen. Bei Bedarf und bei hohen Brandschutzanforderungen kann auch die Kernschicht mit Flammschutzmittel ausgerüstet sein, d.h. eine sogenannte Grundausrüstung beinhalten.

Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten schwer entflammaren, mehrschichtigen Folien im Vergleich zu den komplett in hohen Konzentrationen ausgerüsteten Monofolien wirtschaftlich interessant, da deutlich weniger Flammschutzmittel benötigt wird.

Darüber hinaus ergaben Messungen, daß die Folie gemäß der Erfindung bei Temperaturbelastungen von 100 °C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet, was mehr als überraschend ist. Dieses Resultat ist auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Hydrolysestabilisator zurückzuführen.

Desweiteren ist die Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder, beim Messebau und für andere Werbeartikel, wo Brandschutz gewünscht wird, eignet.

Überraschenderweise erfüllen schon Folien im Dickenbereich 5 – 300 µm die Baustoffklassen B2 und B1 nach DIN 4102 und dem UL-Test 94.

Gemäß der Erfindung wird das Flammschutzmittel über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Das Flammschutzmittel und gegebenenfalls der Hydrolysestabilisator sowie der UV-Absorber werden wie oben beschrieben in einem Trägermaterial voll dispergiert und während der Extrusion gelöst.

- 18 -

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, daß die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so daß eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilität und Schwerentflammbarkeit erfolgen kann.

5

Erfindungswesentlich ist, daß das Masterbatch, welches das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator und einen UV-Absorber enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck (20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 50 mbar) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160 °C, vorzugsweise 20 °C bis 150 °C, insbesondere 30 °C bis 130 °C durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90 bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 170 °C, insbesondere 110 °C bis 160 °C für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

Die Basisschicht B kann zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und/oder Antiblockmittel enthalten. Auch die beiden anderen Schichten A und C können diese Zusätze enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer beziehungsweise der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

- 19 -

Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Antiblockmittel können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden.

Bevorzugte Partikel sind  $\text{SiO}_2$  in kolloidaler und in kettenartiger Form. Diese Partikel werden sehr gut in die Polymermatrix eingebunden und erzeugen nur geringfügig Vakuolen. Vakuolen verursachen im allgemeinen Trübung und sind daher zweckmäßiger Weise zu vermeiden. Die Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen sind prinzipiell nicht eingeschränkt. Für die Lösung der Aufgabe hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von kleiner als 100 nm, bevorzugt kleiner als 60 nm und besonders bevorzugt kleiner als 50 nm und/oder Teilchen mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von größer als 1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt größer als 1,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt größer als 2  $\mu\text{m}$  zu verwenden. Diese zuletzt beschriebenen Teilchen sollten jedoch keinen mittleren Partikeldurchmesser aufweisen, der größer ist als 5  $\mu\text{m}$ .

Zur Erzielung der vorgenannten Eigenschaften der siegelfähigen Folie hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Partikelkonzentration in der Basisschicht B niedriger zu

- 20 -

wählen als in den beiden Deckschichten A und C. Bei einer dreischichtigen Folie vom genannten Typ wird in der Basischicht B die Partikelkonzentration im Bereich von 0 bis 0,15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,12 Gew.-% und insbesondere von 0,002 bis 0,10 Gew.-% liegen. Der Partikeldurchmesser der eingesetzten Teilchen ist  
5 prinzipiell nicht eingeschränkt, jedoch sind Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von größer 1 mm besonders bevorzugt.

In der vorteilhaften Verwendungsform besteht die Folie gemäß der Erfindung aus drei Schichten, der Basisschicht B und beidseitig auf dieser Basischicht aufgetragenen  
10 Deckschichten A und C, wobei die Deckschicht A gegen sich selbst und gegen die Deckschicht C siegelfähig ist.

Zur Erzielung des genannten Eigenschaftsprofils der Folie weist die Deckschicht C mehr Pigmente (d.h. höhere Pigmentkonzentration) als die Deckschicht A auf. Die  
15 Pigmentkonzentration in dieser zweiten, matten Deckschicht C liegt im Bereich von 1,0 bis 10,0 %, vorteilhaft von 1,5 bis 10 % und insbesondere von 2,0 bis 10 %. Die andere, der Deckschicht C gegenüberliegenden, siegelfähige Deckschicht A ist dagegen weniger mit inerten Pigmenten gefüllt. Die Konzentration der inerten Partikel in der Schicht A liegt im Bereich von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,015 bis  
20 0,15 Gew.-% und insbesondere von 0,02 bis 0,1 Gew.-%.

Zwischen der Basisschicht und den Deckschichten kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Diese kann wiederum aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten  
25 Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 5 µm.

30

- 21 -

Bei der besonders vorteilhaften dreischichtigen Ausführungsform der Folie gemäß der Erfindung ist die Dicke der Deckschichten A und C im allgemeinen größer als  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  und liegt allgemein im Bereich von  $0,2$  bis  $4,0\text{ }\mu\text{m}$ , vorteilhaft im Bereich von  $0,2$  bis  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von  $0,3$  bis  $3\text{ }\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt im Bereich von  $0,3$  bis  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ , wobei die Deckschichten A und C gleich oder verschieden dick sein können.

Die Gesamtdicke der Folie gemäß der Erfindung kann innerhalb bestimmter Grenzen variieren. Sie beträgt  $3$  bis  $100\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $4$  bis  $80\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $5$  bis  $70\text{ }\mu\text{m}$ , wobei die Schicht B einen Anteil von vorzugsweise  $5$  bis  $90\text{ }\%$  an der Gesamtdicke hat.

Die Polymere für die Basisschicht B und die beiden Deckschichten A und C werden drei Extrudern zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

Die Folie gemäß der Erfindung wird im allgemeinen nach dem an sich bekannten Koextrusionsverfahren hergestellt.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend

- 22 -

durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist.

- 5      Zunächst wird, wie beim Koextrusionsverfahren üblich, das Polymere beziehungsweise die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer beziehungsweise in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt,  
10      und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

- Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und  
15      anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

- 20      Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt  
25      allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Vor der Querstreckung kann man eine oder beide Oberfläche(n) der Folie nach den bekannten Verfahren in-line beschichten. Die In-Line-Beschichtung kann beispielsweise zu einer verbesserten Haftung der Metallschicht oder einer  
30      eventuell aufgetragenen Druckfarbe, aber auch zur Verbesserung des antistatischen

Verhaltens oder des Verarbeitungsverhaltens dienen.

Für die Herstellung einer Folie mit sehr guten Siegeleigenschaften hat es sich als günstig erwiesen, wenn die planare Orientierung  $\Delta p$  der Folie kleiner ist als  $\Delta p = 0,165$ , besonders aber kleiner ist als  $\Delta p = 0,163$ . In diesem Fall ist die Festigkeit der Folie in Dickenrichtung so groß, daß bei der Messung der Siegelnahtfestigkeit definitiv die Siegelnaht aufgetrennt wird und die Folie nicht einreißt und weiterreißt.

Es hat sich herausgestellt, daß die wesentlichen Einflußgrößen auf die planare Orientierung  $\Delta p$  die Verfahrensparameter in der Längsstreckung und in der Querstreckung sind, sowie der SV-Wert des verwendeten Rohstoffes. Zu den Verfahrensparametern gehören insbesondere die Streckverhältnisse in Längs- und in Querrichtung ( $\lambda_{MD}$  und  $\lambda_{TD}$ ), die Strecktemperaturen in Längs- und in Querrichtung ( $T_{MD}$  und  $T_{TD}$ ), die Folienbahngeschwindigkeit und die Art der Streckung, insbesondere diejenige in Längsrichtung der Maschine. Erhält man beispielsweise mit einer Maschine eine planare Orientierung von  $\Delta p = 0,167$  mit dem Parametersatz  $\lambda_{MD} = 4,8$  und  $\lambda_{TD} = 4,0$ , die Strecktemperaturen in Längs- und in Querrichtung  $T_{MD} = 80 - 118$  °C und  $T_{TD} = 80 - 125$  °C, so erhält man durch Erhöhung der Längsstrecktemperatur auf  $T_{MD} = 80 - 125$  °C oder durch Erhöhung der Querstrecktemperatur auf  $T_{TD} = 80 - 135$  °C oder durch Absenkung des Längsstreckverhältnisses auf  $\lambda_{MD} = 4,3$  oder durch Absenkung des Querstreckverhältnisses auf  $\lambda_{TD} = 3,7$  eine planare Orientierung  $\Delta p$ , die im gewünschten Bereich liegt. Die Folienbahngeschwindigkeit betrug hierbei 340 m/min und der SV-Wert des Materials etwa 730. Die genannten Daten beziehen sich bei der Längsstreckung auf die sogenannte N-TEP Streckung, die sich zusammensetzt aus einem niedrig orientierenden Streckschritt (LOE = Low Orientation Elongation) und einem hoch orientierenden Streckschritt (REP = Rapid Elongation Process). Bei anderen Streckwerken ergeben sich prinzipiell die gleichen Verhältnisse, jedoch können die Zahlenwerte für die jeweiligen Verfahrensparameter leicht verschieden sein. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich bei der Längsstreckung auf die jeweiligen Walzentemperaturen und bei der Querstreckung auf die



- 24 -

Folientemperaturen, die mittels Infrarot gemessen wurden.

Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von über 45 mN/m.

Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie zusätzlich beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über inline coating mittels wässriger Dispersionen vor dem Streckschritt in Querrichtung auf die Folie aufzubringen.

Die Folie gemäß der Erfindung zeichnet sich durch eine hervorragende Siegelfähigkeit, eine sehr gute flammhemmende Wirkung, eine sehr gute Stabilität gegenüber UV-Licht, ein sehr gutes Handling und durch ein sehr gutes Verarbeitungsverhalten aus. Bei der Folie siegelt die siegelfähige Deckschicht A nicht nur gegen sich selbst (fin sealing), sondern auch gegen die nicht siegelfähige Deckschicht C (lap sealing). Bei der lap sealing ist die Siegelanspringtemperatur lediglich um ca. 10 K nach oben verschoben und die Siegelnahtfestigkeit ist um nicht mehr als 0,3 N/15 mm verschlechtert.

Außerdem konnte die Mattheit bei gleichzeitiger Reduzierung der Trübung der Folie gegenüber Folien nach dem Stand der Technik verbessert werden. Bei der Herstellung der Folie ist gewährleistet, daß das Regenerat in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder der Extrusion zugeführt werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert

negativ beeinflußt werden.

5 Die Folie eignet sich auf Grund ihrer hervorragenden Siegeleigenschaften, auf Grund ihres sehr guten Handlings und auf Grund ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaften insbesondere für die Verarbeitung auf schnelllaufenden Maschinen.

10 Darüber hinaus eignet sich die Folie auf Grund ihrer hervorragender Eigenschaftskombinationen für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium.

15 Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße, transparente Folie weiterhin für Außenanwendungen, wie z.B. für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien, wie z.B. Stahlblechen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

20 Die Folien und daraus hergestellten Artikel eignen sich insbesondere auch für Außenanwendungen, wo ein Brandschutz beziehungsweise eine Schwerentflammbarkeit gefordert ist.

25 Die Deckschicht C zeichnet sich durch eine charakteristische matte, entspiegelnd wirkende Oberfläche aus, wodurch sie für die genannten Anwendungen besonders attraktiv wird.

Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten Eigenschaften der Folie gemäß der Erfindung zusammen.

Tabelle 1

	Bereich gemäß der Erfindung	bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Messmethode
Deckschicht A					
Siegelanspringtemperatur	< 110	< 105	< 100	°C	intern
Siegelnahtfestigkeit	> 1,3	> 1,5	> 1,8	N/15 mm	intern
Mittlere Rauigkeit R <sub>a</sub>	< 30	< 25	< 20	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwertbereich für die Gasströmung	500-4000	800-3500	1000-3000	sec	intern
Glanz, 20 °	> 120	> 130	> 140		DIN 67 530
Deckschicht C					
COF	< 0,5	< 0,45	< 0,40		DIN 53 375
Mittlere Rauigkeit R <sub>a</sub>	200-1000	225-900	250-800	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwertbereich für die Gasströmung	< 50	< 45	< 49	sec	intern
Glanz, 60 °	< 60	< 55	< 50		DIN 67 530
weitere Folieneigenschaften					
Trübung	< 40	< 35	< 30	%	ASTM-D 1003-52
Planare Orientierung	< 0,1650	< 0,163	< 0,160		intern
Brandverhalten	Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil2/Teil1 die Baustoffklassen B2 und B1 und besteht den UL-Test 94				
Bewitterungsprüfung, UV-Stabilität	< 20 %				ISO 4892
Eigenschaftsänderung <sup>1)</sup>					

<sup>1)</sup> Die Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometter der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

### **SV (DCE), IV (DVE)**

- 5 Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53726, in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

### **10 Bestimmung der Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur)**

Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger werden heißgesiegelte Proben (Siegelnaht 20 mm x 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wird. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahtfestigkeit wurde wie bei der Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit gemessen. Die Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

### **20 Siegelnahtfestigkeit**

Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130 °C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) versiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

25

### **Reibung**

Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

### **30 Oberflächenspannung**

- 28 -

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

### **Trübung**

- 5 Die Trübung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

### **10 Glanz**

- Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser
- 15 reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

### **Oberflächengasströmungszeit**

- 20 Das Prinzip des Messverfahrens basiert auf der Luftströmung zwischen einer Folienseite und einer glatten Silizium-Wafer-Platte. Die Luft strömt von der Umgebung in einen evakuierten Raum, wobei die Grenzfläche zwischen Folie und Silizium-Wafer-Platte als Strömungswiderstand dient.
- Eine runde Folienprobe wird auf einer Silizium-Wafer-Platte, in deren Mitte eine
- 25 Bohrung die Verbindung zu dem Rezipienten gewährleistet, gelegt. Der Rezipient wird auf einen Druck kleiner 0,1 mbar evakuiert. Bestimmt wird die Zeit in Sekunden, die die Luft benötigt, um in dem Rezipienten einen Druckanstieg von 56 mbar zu bewirken.

#### **Messbedingungen**

- 30 Messfläche 45,1 cm<sup>2</sup>

- 29 -

	Anpressgewicht	1276 g
	Lufttemperatur	23 °C
	Luftfeuchte	50 % relative Feuchte
	Gassammelvolumen	1,2 cm <sup>3</sup>
5	Druckintervall	56 mbar

### Bestimmung der planaren Orientierung $\Delta p$

Die Bestimmung der planaren Orientierung erfolgt über die Messung der Brechungsindizes mit dem Abbe-Refraktometer nach der internen Betriebsvorschrift

10

24.

Probenvorbereitung

Probengröße und Probenlänge: 60 bis 100 mm

Probenbreite: entspricht Prismenbreite von 10 mm

15

Zur Bestimmung von  $n_{MD}$  und  $n_a (=n_z)$  muß die zu messende Probe aus der Folie ausgeschnitten werden, bei der die Laufkante der Probe exakt mit der TD-Richtung übereinstimmen muß. Zur Bestimmung von  $n_{MD}$  und  $n_a (=n_z)$  muß die zu messende Probe aus der Folie ausgeschnitten werden, bei der die Laufkante der Probe exakt mit der MD-Richtung übereinstimmen muß. Die Proben sind aus der Mitte der Folienbahn zu entnehmen. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß das Abbe-Refraktometer eine Temperatur von 23 °C hat. Auf das vor der Messung gut gesäuberte untere Prisma wird mit Hilfe eines Glasstabes ein wenig Dijodmethan ( $N=1,745$ ) bzw. Dijodmethan-Bromnaphthalin-Gemisch aufgetragen. Der Brechungsindex des Gemisches muß größer als 1,685 sein. Darauf wird zuerst die in TD-Richtung ausgeschnittene Probe aufgelegt, so daß die gesamte Prismenoberfläche bedeckt ist.

20

25

Mit Hilfe eines Papiertaschentuches wird nun die Folie fest auf das Prisma aufgebügelt, so daß die Folie fest und glatt aufliegt. Die überflüssige Flüssigkeit muß abgesaugt werden. Danach wird ein wenig von der Meßflüssigkeit auf die Folie getropft. Das zweite Prisma wird heruntergeklappt und fest angedrückt. Nun wird mit Hilfe der rechten Rändelschraube die Anzeigeskala soweit gedreht, bis im Bereich 1,62 bis 1,68 ein Übergang von hell auf dunkel im Sichtfenster zu sehen ist. Ist der

30

- 30 -

Übergang von hell auf dunkel nicht scharf, werden mit Hilfe der oberen Rändelschraube die Farben so zusammengeführt, daß nur eine helle und eine dunkle Zone sichtbar ist. Die scharfe Übergangslinie wird mit Hilfe der unteren Rändelschraube in den Kreuzungspunkt der beiden (im Okular) diagonalen Linien  
 5 gebracht. Der nun in der Meßskala angezeigte Wert wird abgelesen und in das Meßprotokoll eingetragen. Dies ist der Brechungsindex in Maschinenrichtung  $n_{MD}$ . Nun wird die Skala mit der unteren Rändelschraube soweit verdreht, daß der im Okular sichtbare Bereich zwischen 1,49 und 1,50 zu sehen ist.

Jetzt wird der Brechungsindex in  $n_a$  bzw.  $n_z$  (in Dickenrichtung der Folie) ermittelt.

10 Damit der nur schwach sichtbare Übergang besser zu sehen ist, wird auf das Okular eine Polarisationsfolie gelegt. Diese ist solange zu drehen, bis der Übergang deutlich zu sehen ist. Es gilt das gleiche wie bei der Bestimmung von  $n_{MD}$ . Ist der Übergang von hell auf dunkel nicht scharf (farbig), dann werden mit Hilfe der oberen Rändelschraube die Farben zusammengeführt, so daß ein scharfer Übergang zu sehen ist. Diese  
 15 scharfe Übergangslinie wird mit Hilfe der unteren Rändelschraube in den Kreuzungspunkt der beiden diagonalen Linien gebracht und den auf der Skala angezeigten Wert abgelesen und in die Tabelle eingetragen.

Anschließend wird die Probe gedreht und die entsprechenden Brechungsindizes  $n_{MD}$  und  $n_a (=n_z)$  der anderen Oberflächenseite gemessen und in eine entsprechende  
 20 Tabelle eingetragen.

Nach der Bestimmung der Brechungsindizes in MD-Richtung bzw. in Dickenrichtung wird der in MD-Richtung herausgeschnittene Probenstreifen aufgelegt und entsprechend die Brechungsindizes  $n_{md}$  und  $n_a (= n_z )$  bestimmt. Der Streifen wird umgedreht und die Werte für die B-Seite gemessen. Die Werte für die A-Seite und die  
 25 B-Seite werden zu mittleren Brechungswerten zusammengefasst. Die Orientierungswerte werden dann aus den Brechungsindizes nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\Delta n = n_{MD} - n_{TD}$$

$$\Delta p = (n_{MD} + n_{TD})/2 - n_z$$

$$30 \quad n_{av} = (n_{MD} + n_{TD} + n_z)/3$$

**Ob rflächendefekte**

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

**5 Mechanische Eigenschaften**

Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

**Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität**

10 Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
Bestrahlung	:	0,5 W/m <sup>2</sup> , 340 nm
15 Temperatur	:	63 °C
Relative Luftfeuchte	:	50 %
Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
		Bestrahlungszyklen 102 Minuten UV-Licht,
		dann 18 Minuten UV-Licht mit
20		Wasserbesprühung der Proben dann wieder
		102 Minuten UV-Licht usw.

**Farbveränderung**

Die Farbveränderung der Proben nach der künstlichen Bewitterung wird mit einem  
25 Spektralphotometer nach DIN 5033 gemessen.

Je größer die numerische Abweichung vom Standard ist, desto größer ist der Farbunterschied. Numerische Werte von 0,3 sind vernachlässigbar und bedeuten, daß keine signifikante Farbänderung vorliegt.



**Gelbwert**

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte < 5 sind visuell nicht sichtbar.

**5 Brandverhalten**

Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

**Beispiele**

10

Bei nachstehenden Beispielen und den Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um Folien unterschiedlicher Dicke, die nach einem bekannten Extrusionsverfahren hergestellt werden.

**15 Beispiel 1**

Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) wurden bei 150 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Ebenfalls wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und einem Füllstoff  
20 dem Extruder für die nicht siegelfähige Deckschicht C zugeführt.

Daneben wurden Chips aus einem linearen Polyester hergestellt, der aus einem amorphen Copolyester mit 78 Mol.-% Ethylenterephthalat und 22 Mol.-% Ethylenisophthalat besteht (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als  
25 Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm). Der Copolyester wurde bei einer Temperatur von 100 °C auf eine Restfeuchte von unterhalb 200 ppm getrocknet und dem Extruder für die siegelfähige Deckschicht A zugeführt.

Der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (®Tinuvin  
30 1577) wird in Form von Masterbatchen zudosiert. Die Masterbatche setzten sich aus

- 33 -

5 Gew.-% Tinuvin 1577 als Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% Polyethylenterephthalat (für die Deckschicht C), bzw. 95 Gew.-% Polyethylenisophthalat (für die Deckschicht A) zusammen. Das 5 Gew.-%ige Tinuvin 1577 wird lediglich den beiden dicken Deckschichten 20 Gew.-% der jeweiligen Masterbatche über die Masterbatch-Technologie zudosiert werden.

Der Hydrolysestabilisator und das Flammenschutzmittel werden in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 20 Gew.-% Flammenschutzmittel, 1 Gew.-% Hydrolysestabilisator und 79 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Bei dem Hydrolysestabilisator handelt es sich um Pentaerylthryl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat. Bei dem Flammenschutzmittel handelt es sich um Dimethylphosphonat (®Armgard P 1045). Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

Das Masterbatch wurde bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einem Vakuumtrockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 25 °C bis 130 °C durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Masterbatch mit 61 Upm gerührt. Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Masterbatch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter vermindertem Druck stehenden Hopper bei 140 °C 4 Stunden nachgetrocknet.

Der Basischicht B werden 10 Gew.-% des Masterbatches und der nicht siegelfähigen Deckschicht C 20 Gew.-% des Masterbatches zugegeben.

Es wurde durch Koextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit ABC-Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Dicke der jeweiligen Deckschichten ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

- 34 -

Deckschicht A, Mischung aus:

- 5      20,0 Gew.-%      UV-Masterbatch auf Basis von Polyethylenisophthalat  
       77,0 Gew.-%      Copolyester mit einem SV-Wert von 800  
       3,0 Gew.-%      Masterbatch aus 97,75 Gew.-% Copolyester (SV-Wert von 800)  
                           und 1,0 Gew.-% Sylobloc 44 H (synthetisches SiO<sub>2</sub> der Fa. Grace)  
                           und 1,25 Gew.-% Aerosil TT 600 (pyrogenes SiO<sub>2</sub> der Fa.  
                           Degussa)

Basisschicht B:

- 10     90,0 Gew.-%      Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800  
       10,0 Gew.-%      Masterbatch, welches Flammenschutzmittel und Hydrolyse-  
                           stabilisator enthält

Deckschicht C, Mischung aus:

- 15     20,0 Gew.-%      Masterbatch, welches Flammenschutzmittel und Hydrolyse-  
                           stabilisator enthält  
       20,0 Gew.-%      UV-Masterbatch auf Basis von Polyethylenterephthalat  
       45,0 Gew.-%      Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800  
                           (=Komponente I)  
 20     15,0 Gew.-%      Komponente II

Die Komponente II wurde, wie in Beispiel 1 der **EP-A-0144 878** näher beschrieben,  
 hergestellt.

- 25     Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	A-Schicht:	270 °C
		B-Schicht:	290 °C
		C-Schicht:	290 °C
	Düsenspaltweite:		2,5 mm
30	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C

- 35 -

5	Längsstreckung:	Temperatur:	80 - 125°C
		Längsstreckverhältnis:	4,2
	Querstreckung:	Temperatur:	80 - 135 °C
		Querstreckverhältnis:	4,0
	Fixierung:	Temperatur:	230 °C
	Dauer:		3 s

Die Folie hatte die geforderten guten Siegeleigenschaften, die gewünschte Mattheit und zeigt das gewünschte Handling und das gewünschte Verarbeitungsverhalten. Der  
10 Folienaufbau und die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Die Folie in diesem und in allen nachfolgenden Beispielen wurden nach der  
15 Testspezifikation ISO 4892 beidseitig je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

Die Folie erfüllt nach DIN 4102 Teil 2 und Teil 1 die Baustoffklassen B2 und B1. Die  
20 Folie besteht den UL-Test 94.

### Beispiel 2

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde die Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A von  
1,5 auf 2,0 µm angehoben. Die Siegeleigenschaften haben sich hierdurch verbessert,  
25 insbesondere ist die Siegelnahtfestigkeit deutlich größer geworden.

### Beispiel 3

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt eine 20 µm dicke Folie produziert. Die  
Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A betrug 2,5 µm und diejenige der nicht  
30 siegelfähigen Schicht C betrug 2,0 µm. Die Siegeleigenschaften haben sich hierdurch

- 36 -

nochmals verbessert, insbesondere ist die Siegelnahtfestigkeit deutlich größer geworden. Das Handling der Folie hat sich dabei tendenziell verbessert.

#### **Beispiel 4**

5 Im Vergleich zu Beispiel 3 wurde das Copolymere für die siegelfähige Deckschicht A geändert. Anstelle des amorphen Copolyesters mit 78 Mol.-% Polyethylterephthalat und 22 Mol.-% Ethylterephthalat wurde jetzt ein amorpher Copolyester mit 70 Mol.-% Polyethylterephthalat und 30 Mol.-% Ethylterephthalat verwendet. Der Rohstoff wurde auf einem Zweischnellenextruder mit Entgasung verarbeitet, ohne daß er  
10 vorgetrocknet werden musste. Die Deckschichtdicke der siegelfähigen Schicht A betrug wiederum 2,5 µm und diejenige der nicht siegelfähigen Schicht C betrug 2,0 µm. Die Siegeleigenschaften haben sich hierdurch verbessert, insbesondere ist die Siegelnahtfestigkeit deutlich größer geworden. Zur Erzielung eines guten Handlings und eines guten Verarbeitungsverhalten der Folie wurde die Pigmentkonzentration in  
15 den beiden Deckschichten leicht angehoben.

#### **Vergleichsbeispiel 1**

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt die siegelfähige Deckschicht A nicht pigmentiert. Die Siegeleigenschaften haben sich zwar hierdurch etwas verbessert, jedoch ist das  
20 Handling der Folie und das Verarbeitungsverhalten inakzeptabel schlechter geworden.

#### **Vergleichsbeispiel 2**

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt die siegelfähige Deckschicht A so hoch pigmentiert wie die nicht siegelfähige Deckschicht C. Das Handling und die  
25 Verarbeitungseigenschaften der Folie haben sich durch diese Maßnahme verbessert, jedoch sind die Siegeleigenschaften deutlich schlechter geworden.

**Vergleichsbeispiel 3**

Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt die nicht siegelfähige Deckschicht A deutlich weniger pigmentiert. Das Handling der Folie und das Verarbeitungsverhalten der Folie ist deutlich schlechter geworden.

5

**Vergleichsbeispiel 4**

Es wurde Beispiel 1 aus der **EP-A-0 035 835** nachgearbeitet. Das Siegelverhalten der Folie, das Handling der Folie und das Verarbeitungsverhalten der Folie ist schlechter als bei den Beispielen gemäß der Erfindung.

-38-

Tabelle 2

Bei- spiel	Folien- dicke  $\mu\text{m}$	Folien- aufbau	Schichtdicken  $\mu\text{m}$			Pigmente in den Schichten			mittlerer Pigment- Durchmesser in Schichten  $\mu\text{m}$			Pigment- konzentrationen  ppm		
			A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
B 1	12	ABC	1,5	9	1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04	300 375	0	0
B 2	12	ABC	2,0	8,5	1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04	300 375	0	0
B 3	20	ABC	2,5	15,5	2,0	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04	300 375	0	0
B 4	20	ABC	2,5	15,5	2,0	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	0	2,5 0,04		2,5 0,04	400 500	0	0
VB 1	12	ABC	1,5	9	1,5	kein Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600			2,5 0,04		0	1200 1500
VB 2	12	ABC	1,5	9	1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04		2,5 0,04	300 375	0	1200 1500
VB 3	12	ABC	1,5	9	1,5	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	kein	Sylobloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04		2,5 0,04	300 375	0	600 750
VB 4	15	AB	2,25	12,7		Gasil 35 EP-A 035 835	kein		3			2500	0	

Tabelle 3

Bei- spiel	Siegel- anspring- temperatur	Siegel- naht- festigkeit	Reibung COF	Mittlere Rauigkeit R <sub>a</sub>		Messwerte für die Gasströmung		Δp	Glanz		Trü- bung	Wickel- verhalten und Handling	Verar- beitungs- verhalten
				A- Seite	C- Seite	A- Seite	C- Seite		A- Seite	C- Seite			
B 1	100	2,0	0,45	25	340	1200	20	0,165	140	50	32	++	++
B 2	98	2,7	0,45	26	340	1280	20	0,165	140	50	32	++	++
B 3	95	3,0	0,41	23	340	1110	20	0,165	130	45	34	++	++
B 4	85	3,3	0,40	23	340	1300	20	0,165	130	45	34	++	++
VB 1	98	2,1	0,45	10	65	10000	80	0,165	160	170	1,5	-	-
VB 2	110	1,0	0,45	65	65	80	80	0,165	130	170	2,8	-	-
VB 3	100	2,0	0,45	25	37	1200	150	0,165	160	190	1,5	-	-
VB 4	115	0,97	>2	70	20	50	>5000				12	-	-

Zeichenerklärung beim Wickelverhalten, Handling und beim Verarbeitungsverhalten der Folien:

- ++: keine Klebeneigung an Walzen oder anderen mechanischen Teilen, keine Blockprobleme beim Wickeln und bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen, niedrige Herstellkosten
- : Klebeneigung an Walzen oder anderen mechanischen Teilen, Blockprobleme beim Wickeln und bei der Verarbeitung auf Verpackungsmaschinen, hohe Herstellkosten durch aufwendiges Handling der Folie in den Maschinen



-40-

Tabelle 4

Bei- spiel	Bewitterung	E-Modul N/mm <sup>2</sup>		Reißfestigkeit N/mm <sup>2</sup>		Reiß- dehnung %		Gesamt- verfärbung E	Oberflächen- defekte	Glanz		Trübung
		längs	quer	längs	quer	längs	quer			A-Seite	C-Seite	
1	Vorher	4300	5800	220	280	170	100			140	170	2,5
	Nachher	4100	5480	190	270	150	90	0,2	keine	132	165	2,8
2	Vorher	4200	5600	215	260	170	100			140	170	2,5
	Nachher	4030	5400	190	250	150	90	0,25	keine	138	165	2,8
3	Vorher	4500	5700	230	280	175	105			130	170	3,0
	Nachher	4000	5350	196	255	150	89	0,24	keine	138	155	3,7
4	Vorher	4300	5800	220	275	178	111			130	170	3,0
	Nachher	3900	5360	192	248	148	92	0,27	keine	138	165	3,5

## 5 Patentansprüche

1. Einseitig matte, siegelfähige, UV-stabilisierte, flammhemmend ausgerüstete, koextrudierte, biaxial orientierte Polyesterfolie mit mindestens einer Basisschicht B auf Basis eines thermoplastischen Polyesters, einer  
10 siegelfähigen Deckschicht A und einer weiteren matten Deckschicht C, wobei in mindestens einer Schicht ein UV-Absorber sowie ein Flammenschutzmittel enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, daß die siegelfähige Deckschicht A eine Siegelanspringtemperatur von 110 °C und eine Siegelnahtfestigkeit von mindestens 1,3 N/15 mm aufweist und die Topographien der beiden  
15 Deckschichten A und C folgende Merkmale besitzen  
Siegelfähige Deckschicht A:  
-  $R_a$ -Wert < 30 nm  
- Messwert der Gasströmung 500 – 4000 s  
Nicht siegelfähige, matte Deckschicht C:  
20 -  $200 \text{ nm} < R_a < 1000 \text{ nm}$   
- Messwert der Gasströmung < 50 s.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die siegelfähige Deckschicht A einen amorphen Copolyester enthält, der aus  
25 Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der amorphe Copolyester der siegelfähigen Deckschicht A Ethylenterephthalat in einem  
30 Anteil von 40 bis 95 Mol-% und Ethylenisophthalat in einem Anteil von 60 bis 5 Mol-% enthält, bevorzugt Ethylenterephthalat in einem Anteil von 50 bis 90 Mol-% und Ethylenisophthalat in einem Anteil von 50 bis 10 Mol-% enthält und ganz

- 42 -

bevorzugt Ethylenterephthalat in einem Anteil von 60 bis 85 Mol-% und Ethylenisophthalat in einem Anteil von 40 bis 15 Mol-% enthält.

4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die matte Deckschicht C ein Blend oder eine Mischung aus zwei Komponenten I und II und gegebenenfalls Additive in Form von inerten anorganischen Antiblockmitteln enthält.
5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des UV-Absorbers im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht des verwendeten Polyesters, liegt.
6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Absorber 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und/ oder Triazine, vorzugsweise 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine und insbesondere 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol enthält.
7. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Flammschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht des verwendeten Polyesters, liegt.
8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammschutzmittel organische Phosphorverbindungen, vorzugsweise Carboxyphosphinsäuren, deren

- 43 -

Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat enthalten sind.

- 5 9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Regenerat in einer Konzentration bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, enthalten ist.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung einer einseitig matten, siegelfähigen, UV-stabilisierten, flammhemmend ausgerüsteten, biaxial orientierten Polyesterfolie mit mindestens einer Polyesterfolie mit mindestens einer Basisschicht B auf Basis eines thermoplastischen Polyesters, einer siegelfähigen Deckschicht A und einer weiteren matten Deckschicht C, wobei in mindestens einer Schicht ein UV-Absorber und ein Flammenschutzmittel enthalten ist, das über die Masterbatchtechnologie zugeben wird, und wobei das Masterbatch vorkristallisiert und/oder vorgetrocknet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die 15 den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert) und die biaxial gestreckte Folie thermofixiert wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Absorber beim Thermoplast-Rohstoffhersteller oder bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert wird, wobei die Zugabe über die Masterbatchtechnologie bevorzugt ist.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel im Masterbatch in einem Verhältnis von Flammenschutzmittel

- 44 -

zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% vorliegt.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß im Masterbatch zusätzlich ein Hydrolysestabilisator in Form von phenolischen Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearaten und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonaten in Mengen von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol eingesetzt wird.
- 10 15. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 für die Anwendung im Innen- und Außenbereich.
- 15 16. Verwendung nach Anspruch 15 im Innenbereich für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium und im Außenbereich für Gewächshäuser, im Werbesektor, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile.

20

---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 01/00180

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/00 B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 515 096 A (ICI PLC) 25 November 1992 (1992-11-25) cited in the application claims 1-5,7-10; figures 1,2; examples ---	1,2
A	DE 198 27 845 A (BASF AG) 30 December 1999 (1999-12-30) page 2-6-12; claims 1,7-9 ---	1,2,5-9, 15,16
Y		1,2
Y	EP 0 947 982 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 6 October 1999 (1999-10-06) claims 1,2,8-10,12 ---	1
P,A	GB 2 344 596 A (DU PONT) 14 June 2000 (2000-06-14) page 12, line 2; claims 4,15; examples page 2-3-5 -page 7-8-9-10; claims 1,3,5,6,8-10,12-15; figure 2 ---	1,2,4-8, 10,16
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2001

Date of mailing of the international search report

25/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00180

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 98 06575 A (ICI PLC ;LOVATT ALLAN (GB);  RUTTER PHILIP MARK (GB))  19 February 1998 (1998-02-19)  cited in the application  claims 1,2,5-8</p> <p>-----</p>	<p>1,2,4-6,  10,12,  15,16</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00180

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0515096	A	25-11-1992	AT 185314 T	15-10-1999
			AU 646950 B	10-03-1994
			AU 1639892 A	26-11-1992
			BR 9201897 A	05-01-1993
			CA 2069194 A	22-11-1992
			CN 1069277 A	24-02-1993
			DE 69230080 D	11-11-1999
			DE 69230080 T	08-06-2000
			DK 515096 T	17-04-2000
			ES 2139589 T	16-02-2000
			JP 3045874 B	29-05-2000
			JP 5138836 A	08-06-1993
			KR 227454 B	01-11-1999
			US 5656222 A	12-08-1997
DE 19827845	A	30-12-1999	AU 4771399 A	10-01-2000
			WO 9967326 A	29-12-1999
EP 0947982	A	06-10-1999	DE 19814710 A	07-10-1999
			JP 11309826 A	09-11-1999
GB 2344596	A	14-06-2000	NONE	
WO 9806575	A	19-02-1998	AU 3856297 A	06-03-1998
			EP 0920381 A	09-06-1999
			JP 2000516161 T	05-12-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00180

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08K5/00 B32B27/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 C08K C08L B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 515 096 A (ICI PLC) 25. November 1992 (1992-11-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5,7-10; Abbildungen 1,2; Beispiele	1,2
A	DE 198 27 845 A (BASF AG) 30. Dezember 1999 (1999-12-30)	1,2,5-9, 15,16
Y	Seite 2-6-12; Ansprüche 1,7-9	1,2
Y	EP 0 947 982 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) Ansprüche 1,2,8-10,12	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00180

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	GB 2 344 596 A (DU PONT) 14. Juni 2000 (2000-06-14) Seite 12, Zeile 2; Ansprüche 4,15; Beispiele Seite 2-3-5 -Seite 7-8-9-10; Ansprüche 1,3,5,6,8-10,12-15; Abbildung 2 -----	1,2,4-8, 10,16
A	WO 98 06575 A (ICI PLC ;LOVATT ALLAN (GB); RUTTER PHILIP MARK (GB)) 19. Februar 1998 (1998-02-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5-8 -----	1,2,4-6, 10,12, 15,16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0515096 A	25-11-1992	AT 185314 T	15-10-1999
		AU 646950 B	10-03-1994
		AU 1639892 A	26-11-1992
		BR 9201897 A	05-01-1993
		CA 2069194 A	22-11-1992
		CN 1069277 A	24-02-1993
		DE 69230080 D	11-11-1999
		DE 69230080 T	08-06-2000
		DK 515096 T	17-04-2000
		ES 2139589 T	16-02-2000
		JP 3045874 B	29-05-2000
		JP 5138836 A	08-06-1993
		KR 227454 B	01-11-1999
		US 5656222 A	12-08-1997
DE 19827845 A	30-12-1999	AU 4771399 A	10-01-2000
		WO 9967326 A	29-12-1999
EP 0947982 A	06-10-1999	DE 19814710 A	07-10-1999
		JP 11309826 A	09-11-1999
GB 2344596 A	14-06-2000	KEINE	
WO 9806575 A	19-02-1998	AU 3856297 A	06-03-1998
		EP 0920381 A	09-06-1999
		JP 2000516161 T	05-12-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**